

Semillero Energías Alternativas

Estudio de los materiales para almacenamiento de hidrógeno en hidruros metálicos y sólidos porosos

Materials study for hydrogen storage using metal hydrides and non porous solids

págs 66-74

Grupo de investigación: Investigación en Energías Alternativas.

Semillero de investigación: Energías alternativas.

Paula Nathalia Bravo Alvarado• y Yudy Alejandra Ovalle Melo••

Director de semillero: Andrea Lache Muñoz•••

Recibido: 1 de agosto de 2016 Aceptado: 16 de noviembre de 2016

RESUMEN

En las últimas décadas, la implementación del hidrógeno como vector o gestor de energía limpia y renovable ha sido objeto de diferentes investigaciones en cuanto a métodos de producción, formas y materiales de almacenamiento, así como a la optimización de procesos en los que puede ser utilizado. Este artículo pretende, por medio de una revisión de la literatura disponible, mostrar algunos de los materiales más representativos a la hora de almacenar hidrógeno, debido a que, por su naturaleza, ocurren diferentes interacciones entre este elemento y la superficie del material, que en consecuencia podrían afectar la calidad y la seguridad de dicha operación.

Palabras clave: hidrógeno, materiales de almacenamiento, hidruros, materiales carbonosos.

ABSTRACT

In recent decades the implementation of hydrogen as a vector or manager of clean and renewable energy, has been the subject of various investigations in regard to production methods, forms and materials storage, as well as the optimization of processes that can be used. This article aims to through a review of the available literature, show some of the most representative materials at the time of storing hydrogen, because for the nature of the same one, come different interactions and effects between the hydrogen and the surface of the material, which could affect the quality and safety of the operation.

Key words: hydrogen, materials storage, hydrides, carbonaceous materials.

• Estudiante Ingeniería Química. Fundación Universidad de América. Correo: paula.bravo@estudiantes.uamerica.edu.co

•• Estudiante Ingeniería Química. Fundación Universidad de América. Correo: Yudy.ovalle@estudiantes.uamerica.edu.co

•••

INTRODUCCIÓN

Actualmente, uno de los mayores intereses, tanto económicos como sociales, es el abastecimiento de energía, y en este contexto resulta necesario salir del círculo de confort que ha generado la industria de hidrocarburos, para explorar el campo de las energías alternativas. A medida que avanza el tiempo, son más los interesados en llevar a la práctica la producción y consumo de combustibles convenientes energéticamente y ambientalmente, con el fin de preservar los recursos no renovables y de generar conciencia ambiental. Una de las opciones más reconocidas a nivel mundial para proveer energéticamente las diferentes industrias es el hidrógeno.

Puesto que el hidrógeno no se encuentra aislado en la naturaleza, es preciso obtenerlo a partir de otras materias primas llevando a cabo ciertos procesos de transformación. Aparentemente la producción de hidrógeno no debería ser un problema que requiriese investigación, pues hoy en día se produce hidrógeno con fines industriales mediante procedimientos suficientemente probados, como se muestra en la figura 1 (Linares & Moratilla, 2007).

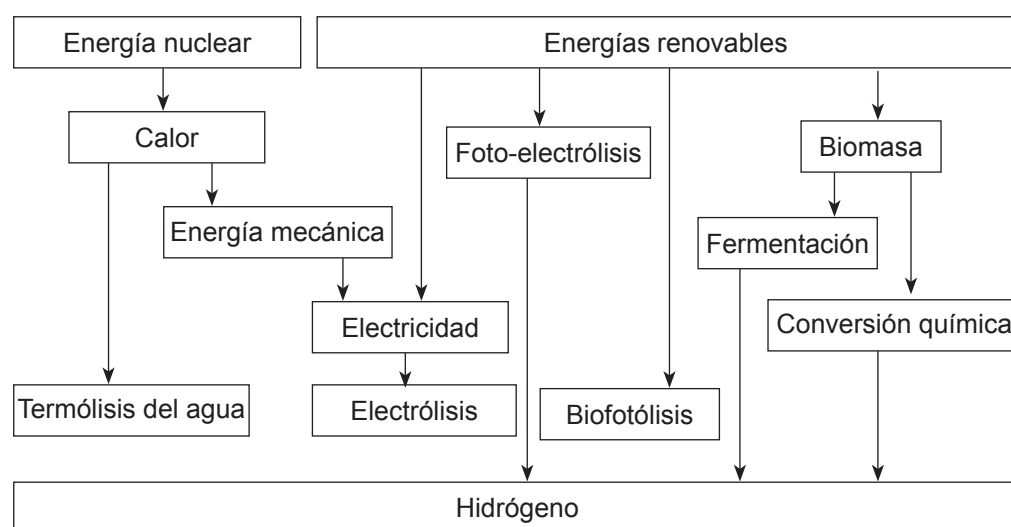


Figura 1. Métodos de obtención de hidrógeno, a partir de energías renovables

Fuente: (Linares & Moratilla, 2007)

El hidrógeno es uno de los elementos más simples y abundantes. A pesar de que se encuentra enlazado con otros compuestos como los hidrocarburos y el agua, tiene bajo peso molecular y es poco soluble en agua lo que facilita su adsorción en metales. Es utilizado como vector energético y puede llegar a reemplazar de manera eficiente a los combustibles fósiles, ya que su energía química es convertida directamente en energía eléctrica sin el paso intermedio de un accionamiento térmico de un ciclo de potencia. Pero su uso no data de este siglo, desde épocas anteriores el hidrógeno es ampliamente utilizado en la industria química, electrónica, metalúrgica entre otras como se muestra en la figura 2.

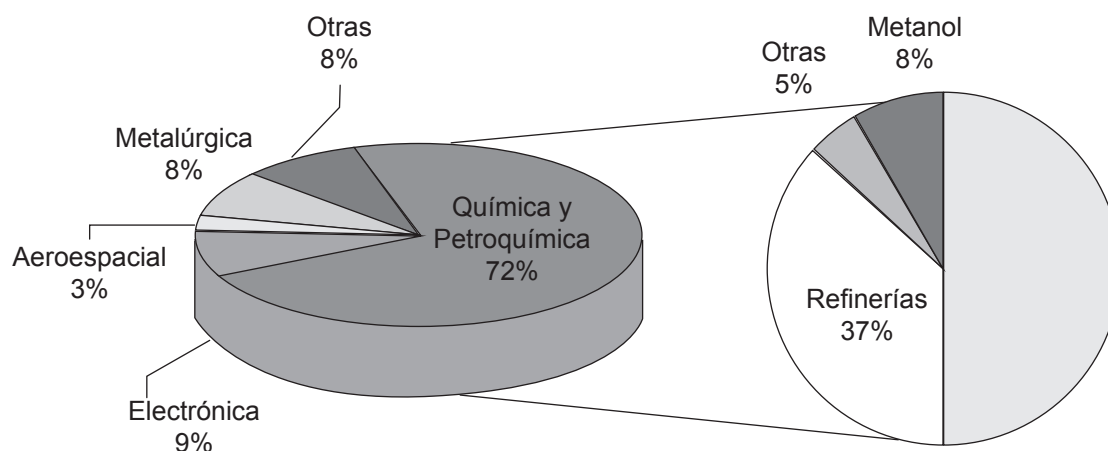


Figura 2. Consumo del hidrógeno. Distribución según la aplicación.

Fuente:

Nota: la figura 2 muestra el porcentaje de consumo según la aplicación en diferentes sectores de la industria. También se muestra una ampliación para el caso de la industria química y petroquímica.

Ahora los retos para el uso del hidrógeno como fuente de energía limpia, radican en la investigación e implementación de nuevas tecnologías para su producción a partir de biomasa (Turner, 2004), de métodos para reducir costos en el proceso de hidrólisis del agua y por último pero no menos importante, los métodos de almacenamiento que esté requiere, teniendo en cuenta sus propiedades químicas y reactivas en contacto con otros materiales. Existen diversas alternativas de almacenamiento, todas ellas con limitaciones y deficiencias debido a factores como el tipo de material utilizado. En la actualidad, la investigación tiene como objetivo principal determinar las relaciones existentes entre las características de la porosidad de adsorbentes de distinta naturaleza y su capacidad para el almacenamiento de H_2 . Esta información es de gran importancia ya que permitirá identificar las características óptimas del material para esta aplicación. A través de este artículo no se pretende determinar el mejor método entre los dos expuestos, lo que se busca evidenciar las características que los hacen diferentes entre sí y apropiados según el interés de la industria.

MATERIALES Y MÉTODOS

Inicialmente se hace la revisión de fuentes bibliográficas confiables relacionadas con los diferentes métodos de almacenamiento de hidrógeno, con el fin de seleccionar los óptimos y viables industrialmente, desde el punto de vista de los autores. A continuación, se seleccionan los documentos que aportan información específica para el completo desarrollo del tema, y así organizar la estructura lógica del artículo. Por último, se realiza el análisis de resultados de la información recopilada y se llega a unas conclusiones del tema abordado.

1. ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO EN FORMA DE HIDRUROS DE METALES

La mayoría de los elementos de la tabla periódica y muchos compuestos intermetálicos reaccionan con el hidrógeno, incorporándolo a la red cristalina mediante formación de diferentes tipos de hidruros (Melnichuk, 2010). La reacción química reversible gas – sólido requiere condiciones de temperatura y presión determinadas, que dependen del material formador de hidruro y de la fase hidruro resultante. Esta reacción refleja la interacción en la cual un metal $M(s)$ reacciona con el $H_2(g)$ para formar un hidruro $MHx(s)$



La reacción es exotérmica para la formación del hidruro y endotérmica para la descomposición del mismo (Puszkiel, 2012). Es decir, en el proceso de adsorción es preciso reducir la temperatura y retirar calor del hidruro, favoreciendo así el proceso de carga de hidrógeno en el hidruro; en el proceso de desorción, el hidruro es calentado y operado a temperaturas elevadas para favorecer el proceso de liberación de hidrógeno en el hidruro (Fernández et al., 2010).

El uso de este seguro y eficiente sistema de almacenamiento depende de la identificación de un metal con suficiente capacidad de absorción operando en el rango apropiado de temperatura. Más de 200 aleaciones diferentes se han estudiado, y se han encontrado que las más adecuadas las del grupo V de los metales de transición, tanto por su capacidad de almacenamiento como por su precio, su no decrepitación y la baja temperatura que se necesita para disociar el hidruro. Otros compuestos que pueden liberar hidrógeno por reacciones de reformado, pueden ser compuestos orgánicos considerados también hidruros, como el metano, el metanol y el metilciclohexano (Guervós Sánchez, 2003).

El almacenamiento en forma de hidruros de metales no presenta condiciones complejas en comparación a los tipos de almacenamiento líquido y gaseoso, ya que en estos casos se debe tener en cuenta la necesidad de tanques presurizados y elevadas presiones para la forma gaseosa, y recipientes criogénicos con amplios gastos energéticos para el sistema de refrigeración en la forma líquida, en ambos casos la seguridad se presenta como un problema. Además los hidruros metálicos ofrecen una mayor densidad de almacenamiento respecto del volumen (densidad volumétrica), comparada con la del hidrógeno líquido (Züttel, 2003). La tabla 1 muestra algunos de los principales modos de almacenamiento de hidrógeno con sus respectivas condiciones de operación, en un marco comparativo que permite identificar las características de la formación de hidruros como método de almacenamiento.

Tabla 1.

Principales modos de almacenamiento de hidrógeno y sus condiciones de operación.

Categoría	Subcategoría	Densidad volumétrica (kgH ₂ m ⁻³)	Densidad gravimétrica (% masa)	Presión (bar)	Temp (°C)
Gas	Cilindro a presión	33	13	800	25
Líquido	Termo tipo Dewar	71	100	1	-252
	Hidruros metálicos	150 máx.	2	1	25
	Fisisorción	20	4	70	-208
	Hidruros complejos	150	18	1	25
Sólido	Reacción química	>100	14	1	25
	con agua				

Fuente: Melnichuk, 2010.

Algunos metales y aleaciones permiten almacenar hidrógeno, a presiones y temperaturas moderadas, por formación de hidruros. Estos sistemas presentan buenas densidades de almacenamiento de hidrógeno y tienen ciertas ventajas desde el punto de vista de la seguridad, ya que en general se necesita un ingreso de energía considerable para liberar el hidrógeno contenido, debido a que se trata de una reacción endotérmica (Melnichuk, 2010).

Entre los diferentes metales ligeros que podrían usarse para acumular hidrógeno en forma de hidruro, el magnesio es uno de los más prometedores debido a su bajo costo, fácil producción, abundancia y baja toxicidad, si se compara con los metales alcalinos y otros alcalino-térreos. Por consiguiente, el hidruro de magnesio (MgH_2) es uno de los hidruros ligeros más investigados en la última década (Varin, Czujko & Wronski, 2009) y es considerado un sistema modelo para otros hidruros más complejos. Sin embargo, esta alternativa tiene dos limitaciones fundamentales:

- a. El hidruro formado (MgH_2) es termodinámicamente estable tal y como sucede con otros hidruros iónicos.
- b. Las energías de activación de alguna/s de las etapas de los procesos de formación/descomposición del MgH_2 son elevadas, lo que se traduce en cinéticas de absorción y desorción de hidrógeno, muy lentas.

Como consecuencia, son necesarias temperaturas $> 350\text{ }^\circ\text{C}$ para que el magnesio absorba/desorba hidrógeno en tiempos razonables ($< 10\text{ h}$) (Bogdanović et al., 1999). Por ello, el uso del Mg como acumulador de hidrógeno a temperatura ambiente no parece viable si no se realizan alteraciones que desemboquen en propiedades termodinámicas y cinéticas mejoradas. Una manera de mejorar la cinética de los procesos de absorción/desorción es reducir la energía de activación del proceso más lento, el que controla el ritmo al que va la transformación (Fernández et al., 2010). Teniendo en cuenta los retos que se presentan en este tipo de almacenamiento, las investigaciones que se están realizando tratan de encontrar una solución para las deficiencias en la capacidad de retención por el compuesto, cinética de formación del hidruro y condiciones de presión y temperatura para liberar el hidrógeno (Gutiérrez Jodra, 2005).

El calentamiento de hidrogeno libre, cuando ocurre la absorción del hidrógeno, tiene que eliminar el hidruro almacenado para evitar producir daño sobre los contenedores de almacenamiento. Los hidruros a altas temperaturas (niveles de temperaturas a las cuales el hidrógeno empieza de nuevo el proceso de disociación) son más eficientes que los hidruros a bajas temperaturas. Estos últimos se suelen usar en aplicaciones de automóviles (porque solamente el calor inútil a baja temperatura está disponible para refrescar el motor) (Guervós Sánchez, 2003). En la tabla 2 se puede ver una lista de las propiedades de algunos hidruros metálicos:

LÍNEA DE INVESTIGACIÓN: ENERGÍAS ALTERNATIVAS

Tabla 2.
Propiedades de ciertos hidruros metálicos

Intermetálico	Hidruro	Capacidad de almacenamiento gravimétrica (% en peso)	T ^a descomposición (°C) a 1 bar
Mg ₂ Ni	Mg ₂ NiH ₄	3,60	255
FeTi	FeTiH ₂	1,86	-8
ZrNi	ZrNiH ₃	1,85	292
ZrMn ₂	ZrMn ₂ H _{3,6}	1,77	167
LaNi ₅	LaNi ₅ H ₆	1,49	12

Fuente: Laborde & Rubiera, 2010

Para obtener un almacenamiento de hidrógeno sólido adecuado, los hidruros deben cumplir con una serie de requisitos: alta densidad gravimétrica, baja temperatura de disociación, moderada presión de disociación, bajo calor de formación, bajo costo, bajo peso y resistencia al oxígeno y a la humedad (Bouaricha, Huot, Guay & Schulz, 2002). Por lo tanto, se deben considerar propiedades tales como capacidad, cinética, presión y temperatura de equilibrio, calor de formación, reversibilidad, vida útil y activación. Finalmente, para una aplicación práctica que contemple cantidades significativas de hidruro, se debe evaluar el costo de los elementos constitutivos, la dificultad de manipulación y la factibilidad del método de producción (Melnichuk, 2010)

2. ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO EN MATERIALES POROSOS

Por medio de este método, el hidrógeno se acumula en las cavidades superficiales del material por efecto de las fuerzas de Van der Waals. En comparación con el método de almacenamiento en forma de hidruros, la energía de adsorción es mucho menor que el calor de formación de hidruros (Laborde & Rubiera, 2010). Por lo cual, este método se contempla como viable para el almacenamiento de hidrógeno en operaciones de automoción. El aumento de las investigaciones de materiales porosos para almacenamiento de hidrógeno es considerable, pero principalmente se han enfocado en las zeolitas, los materiales carbonosos y los compuestos de coordinación macromoleculares MOF.

2.01 Almacenamiento a partir de zeolitas

La zeolita es un mineral compuesto principalmente por aluminio, silicio, hidrógeno y oxígeno, que se caracteriza por su porosidad, ya que presenta diferentes tipos de cavidades con dimensiones moleculares de 3 a 20 ángstroms (Juárez & del Carmen, 2015).

El almacenamiento en zeolitas puede ocurrir por dos vías: fisisorción y encapsulación (Linares & Moratilla, 2007). Entre estos dos métodos el más estudiado ha sido la encapsulación debido a que se puede dar a temperatura ambiente, mientras que la fisisorción está limitada a temperaturas criogénicas. El almacenamiento a partir de zeolitas ha sido ampliamente investigado, sin que sus resultados sean los más favorables, debido a que la máxima capacidad de adsorción de hidrógeno que consigue este material está entre 1-2% (Juárez & del Carmen, 2015) y al ser aplicado en sistemas

no estacionarios como la industria automovilística, debe ser capaz de adsorber un 10% en peso de hidrógeno, equivalente en poder calorífico a un depósito de 50 litros de gasolina (Rodríguez, 2006).

2.02 Almacenamiento en materiales carbonosos

Los materiales carbonosos son potencialmente atractivos para almacenamiento de hidrógeno debido a su baja densidad, estabilidad química, extensa estructura porosa y su variedad de formas estructurales. Los procesos de adsorción / desorción de H_2 en este tipo de materiales se caracterizan por tener una cinética relativamente rápida y las isothermas correspondientes, por lo tanto, no presentan histéresis; lo que resulta atractivo en sistemas que requieren una elevada velocidad de carga y descarga de H_2 , pero con la desventaja de ser dependientes de la temperatura y presión (Zhao, XB 2005). Los materiales carbonosos más estudiados como posibles almacenes de hidrógeno, se clasifican en nanotubos, fibras y nanofibras de carbono y carbones activados.

2.2.1 Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono son fullerenos formados por redes hexagonales de carbono que al enrollarse sobre sí mismas presentan la forma tubular; el hidrógeno que pasa por ellos se almacena dentro de los poros microscópicos de los tubos y de su propia estructura. Tienen un mecanismo de actuación similar a los hidruros metálicos para almacenar y liberar el hidrógeno, siendo la ventaja de los nanotubos de carbono una mayor capacidad de almacenamiento de hidrógeno: desde 4.2% hasta 6.5% su propio peso (Dr. D. Jesús Martín Gil, 2009). La investigación sobre esta tecnología prometedora se centra en mejorar las diversas técnicas de los procesos de fabricación y a su vez reducir los costos.

2.2.2 Fibras y nanofibras de carbón activado

Las fibras de carbón son filamentos constituidos por carbono no grafitico, obtenidas a partir de fibras naturales o sintéticas, que han sido sometidas a tratamientos térmicos de carbonización (Montero García, 2011).

Para darles la propiedad de adsorbente las fibras de carbono deben ser transformadas en fibras de carbón activado. Como lo expone Montero García (2011), las fibras de carbón activado tienen estas características: "Poseen una elevada capacidad de adsorción y área superficial, son materiales fibrosos, ligeros, moldeables y con buenas propiedades mecánicas y térmicas, así como también poseen una distribución de porosidad uniforme".

2.2.3 Carbón activado

El carbón activado es un material sintético rico en carbono que poseen una porosidad desarrollada. Se obtiene a partir de diversas materias primas ricas en carbono de origen vegetal o mineral, como madera, entre otras. Estas materias primas son previamente carbonizadas para aumentar el contenido de carbono, y posteriormente sometidas a un proceso de activación, en el cual se desarrolla la porosidad del material. Debido a su bajo volumen molecular y temperatura crítica, el hidrógeno se adsorbe débilmente sobre la superficie del carbón activado. Consecuentemente, la cantidad adsorbida en condiciones normales de temperatura y presión es bastante baja. Las estrategias normalmente utilizadas para aumentar la capacidad de adsorción de hidrógeno sobre un carbón activado se basan en aumentar la presión, disminuir la temperatura y elegir un carbón activado en el que el

LÍNEA DE INVESTIGACIÓN: ENERGÍAS ALTERNATIVAS

volumen de microporos, así como el calor de adsorción, sea lo más elevado posible (Monteiro de castro, 2013).

2.03 Materiales MOF

También conocidos como polímeros de coordinación o materiales orgánicos-inorgánicos híbridos, son materiales sólidos porosos compuestos por iones metálicos y especies moleculares orgánicas denominadas ligandos. Se caracterizan por su alta versatilidad estructural debido a la gran variedad de metales y compuestos orgánicos con los que están formados. Además, tienen como ventaja grandes superficies y volúmenes de poro, lo cual incrementa la efectividad al momento de adsorber hidrógeno. En consecuencia, la versatilidad estructural y de composición de los materiales MOF abre una nueva posibilidad de controlar las propiedades químicas de los grupos funcionales así como la geometría y dimensiones de los poros, canales y ventanas de la estructura, convirtiéndolos en una alternativa muy interesante para la adsorción de gases, especialmente de hidrógeno (Orcajo, Botas, Calleja, & Sánchez-Sánchez, 2012).

COMENTARIOS

A partir de la revisión bibliográfica, se puede concluir que el almacenamiento de hidrógeno proveniente de energías renovables en sólidos, tiene como beneficio una mayor seguridad operacional en comparación con las técnicas que involucran fase gaseosa o líquida, las cuales requieren condiciones severas para garantizar la seguridad del sistema. Además, a pesar de que las técnicas de almacenamiento en sólidos aún son tema de investigación, presentan otras notorias ventajas. En primera instancia, la formación de hidruros cuenta con gran variedad de metales disponibles a bajo precio y de baja toxicidad para esta aplicación, así como también estabilidad en la formación del compuesto. De la misma manera, los sólidos porosos cuentan con propiedades afines al hidrógeno que favorecen el almacenamiento de éste, la energía de adsorción requerida con estos materiales es mucho menor que la de formación de los hidruros, lo cual los hace muy atractivos para la industria automotriz; entre los más viables para esta aplicación están los materiales carbonosos, con la desventaja de su alto costo de fabricación. El almacenamiento del hidrógeno es un obstáculo a la hora de competir con otros combustibles en el mercado, por su falta de disponibilidad en un medio seguro, compacto y eficiente (Jorgensen, 2011). El desarrollo de técnicas de almacenamiento de hidrógeno, contribuye a la disminución del uso del petróleo y facilita la distribución del hidrógeno en aplicaciones relacionadas con el transporte.

REFERENCIAS

- Bogdanović, B., Bohmhammel, K., Christ, B., Reiser, A., Schlichte, K., Vehlen, R., & Wolf, U. (1999). Thermodynamic investigation of the magnesium-hydrogen system. *Journal of Alloys and Compounds*, 282(1), 84-92.
- Bouaricha, S., Huot, J., Guay, D., & Schulz, R. (2002). Reactivity during cycling of nanocrystalline mg-based hydrogen storage compounds. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27(9), 909-913. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0360-3199\(01\)00183-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0360-3199(01)00183-5)

- Campus Universitario de Palencia. Universidad de Valladolid. Dr. D. Jesús Martín Gil, (2009) El futuro de los biocombustibles: Biorrefinerías integradas.
- Fernández, A., Sánchez, C., Friedrichs, O., Ares, J. R., Leardini, F., Bodega, J., & Fernández, J. F. (2010). Hidruros sólidos como acumuladores de hidrógeno. *Revista Española De Física*, 24(1), 63-68.
- Guervós Sánchez, M. E. (2003). Principales técnicas de almacenamiento de hidrógeno. (pp. 55-68)
- Gutiérrez Jodra, L. (2005). El hidrógeno, combustible del futuro. *Revista De La Real Academia De Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 99(1), 49-67.
- Jorgensen, S. W. (2011). Hydrogen storage tanks for vehicles: Recent progress and current status. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 15(2), 39-43. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.cossms.2010.09.004>
- Juárez, T., & del Carmen, M. (2015). Almacenamiento de hidrógeno en carbones porosos.
- Laborde, M., & Rubiera, F. (2010). La energía del hidrógeno. *Ediciones CYTED, Madrid*,
- Linares, J. I., & Moratilla, B. Y. (2007). El hidrógeno y la energía. *Asociación Nacional De Ingenieros Del ICAI*,
- Melnichuk, M. (2010). *Estudio Numérico y Experimental De Almacenadores De Hidrógeno Basados En Hidruros Metálicos*,
- Montero García, J. (2011). Almacenamiento de hidrógeno en fibras de carbón activadas con fluidos supercríticos.
- Orcajo, M. G., Botas, J. A., Calleja, G., & Sánchez-Sánchez, M. (2012). Materiales MOF para el almacenamiento de hidrógeno. *Anales De Química*, 108. (1)
- Puszkiet, J. A. (2012). *Preparación, Estudio y Optimización De Hidruros Complejos Para Almacenamiento De Hidrógeno.*,
- Rodríguez, A. C. (2006). Las tecnologías de almacenamiento de hidrógeno en vehículos y su proyección de futuro. *Anales De Mecánica y Electricidad*, 83. (4) pp. 20-23.
- Turner, J. A. (2004). Sustainable hydrogen production. *Science (New York, N.Y.)*, 305(5686), 972-974. doi:10.1126/science.1103197 [doi]
- Varin, R. A., Czujko, T., & Wronski, Z. S. (2009). *Nanomaterials for solid state hydrogen storage* Springer Science & Business Media.
- Zhao, X., Xiao, B., Fletcher, A., & Thomas, K. (2005). Hydrogen adsorption on functionalized nanoporous activated carbons. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(18), 8880-8888.
- Züttel, A. (2003). Materials for hydrogen storage. *Materials Today*, 6 (9), 24-33.